

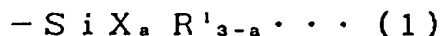


(51) 国際特許分類6 C08G 65/32, 77/46, C08L 71/02 // (C08L 71/02, 57:00)	A1	(11) 国際公開番号 WO98/47939 (43) 国際公開日 1998年10月29日(29.10.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01803 (22) 国際出願日 1998年4月20日(20.04.98) (30) 優先権データ 特願平9/103460 1997年4月21日(21.04.97) JP 特願平9/266809 1997年9月30日(30.09.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 土居孝夫(DOI, Takao)(JP/JP) 渡部 崇(WATABE, Takashi)(JP/JP) 松本知子(MATSUMOTO, Tomoko)(JP/JP) 小野口竜夫(ONOGUCHI, Tatsuo)(JP/JP) 鶴岡 薫(TSURUOKA, Kaori)(JP/JP) 〒221-0863 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社 中央研究所内 Kanagawa, (JP)		(74) 代理人 弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: ROOM TEMPERATURE SETTING COMPOSITIONS (54)発明の名称 室温硬化性組成物 (57) Abstract Room temperature setting compositions usable as sealants, waterproofing materials, adhesives, coating materials and so on. These compositions are suitable for fields wherein the product of setting is required to exhibit per se sufficiently high cohesion and the capability of dynamically following the contour of an adherend, and are particularly excellent as elastic adhesives. Further, the compositions are excellent in setting properties, particularly fast setting properties, thus being useful as fast setting adhesives and fast setting sealants. Specifically, a room temperature setting composition comprising a polyoxyalkylene polymer (A) having a hydrolyzable silicon group represented by the general formula (1): $\text{SiX}_a\text{R}^1_{3-a}$ and a molecular weight of 8000 to 50000, which contains as the essential component a polyoxyalkylene polymer having a hydrolyzable silicon group represented by the general formula (1) wherein a is 3 and a molecular weight of 8000 to 50000; and another room temperature setting composition comprising a polyoxyalkylene polymer (A) having a hydrolyzable silicon group represented by the general formula (1) and a molecular weight of 8000 to 50000, which contains as the essential components a polyoxyalkylene polymer having a hydrolyzable silicon group represented by the general formula (1) wherein a is 3 and a molecular weight of 8000 to 50000 and a polymer (B) obtained by polymerizing a polymerizable monomer (C) having an unsaturated group: $-\text{SiX}_a\text{R}^1_{3-a}$, wherein R^1 is a C_1 - C_{20} substituted or unsubstituted monovalent organic group; X is hydroxyl or a hydrolyzable group; and a is 1, 2 or 3, with the proviso that when a plurality of R^1 's are present, they may be the same or different from each other, and that when a plurality of X's are present, they may be the same or different from each other.		

(57)要約

本発明はシーラント、防水材、接着剤、被覆剤などに使用できる室温硬化性組成物を提供するものである。本発明の室温硬化性組成物は、硬化物自体の十分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適であり、弾性接着剤として特に優れる。また硬化性に優れ、特に速硬化性に優れることから、速硬化性接着剤、速硬化性シーラントとして有用である。

本発明は、下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する分子量8000~50000のポリオキシアルキレン重合体(A)を含有する室温硬化性組成物であって、式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する分子量8000~50000のポリオキシアルキレン重合体、を必須成分とする室温硬化性組成物、および、下記式(1)で表される分子量8000~50000の加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)を含有する室温硬化性組成物であって、式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する分子量8000~50000のポリオキシアルキレン重合体、および、重合性不飽和基含有モノマー(C)を重合して得られる重合体(B)、を必須成分とする室温硬化性組成物である。



(式(1)中、R'は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、R'が複数個存在するときはそれらのR'は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。)

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボワール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

明細書

室温硬化性組成物

技術分野

本発明は、硬化性に優れ、短時間で十分な強度特性を発現しうる室温硬化性組成物に関する。

背景技術

末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、室温で液状の重合体であり、かつその硬化物は比較的低温でも柔軟性を保持する。したがってこの重合体は、シーラント、接着剤、被覆組成物、等を利用する場合に好ましい特性を備えている。

そのような重合体としては、特開平3-72527、特開平3-47825、特公昭58-10418および特公昭58-10430等に記載されている末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体が挙げられる。

特開平3-72527および特開平3-47825には、ケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体が記載されている。このような重合体は伸びや柔軟性にすぐれるが、硬化性に劣る。このような重合体は、特に低温条件下では内部硬化性が悪いため短時間で十分な強度特性を発現する硬化物を得ることができない、という問題があった。

また、特公昭58-10418および特公昭58-10430には、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、分子量が6000以下の比較的分子量の重合体が記載されている。このような重合体は、伸びや柔軟性が不十分であり、かつ硬化性にも劣る。このような重合体は、特に低温条件下では内部硬化性が悪いため短時間で十分な強度特性を発現する硬化物を得ることができない、という問題があった。

さらに、上記重合体は一般的には接着性が弱い欠点がある。したがって上記重合体は特に接着強度の要求される弾性接着剤等の用途には単独で用いることが困難であった。特公平2-35793には、強度を改良するためにケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体とアクリル系重合体を併用する方法が提案されている。しかしこの方法で得られる重合体組成物は硬化性が低いために接着性発現に至る時間が長い欠点があった。

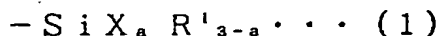
発明の開示

そこで、加水分解性ケイ素基を有する重合体について検討を行った。その結果、柔軟性や作業性を大きく悪化させることなく、硬化物の内部硬化性が向上された組成物を見だし、本発明に至った。さらに、硬化性に優れることから短時間で十分な強度特性を発現し、特に接着性発現に至る時間が短くかつ種々の基材に対する接着性に優れた硬化物を与える組成物を見だし、本発明に至った。

本発明はすなわち下記の発明である。

下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する分子量8000～50000のポリオキシアルキレン重合体(A)を含有する室温硬化性組成物であって、式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する分子量8000～50000のポリオキシアルキレン重合体、を必須成分とする室温硬化性組成物。

下記式(1)で表される分子量8000～50000の加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)を含有する室温硬化性組成物であって、式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する分子量8000～50000のポリオキシアルキレン重合体、および、重合性不飽和基含有モノマー(C)を重合して得られる重合体(B)、を必須成分とする室温硬化性組成物。



(式(1)中、R'は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、R'が複数個存在するときはそれらのR'は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。)

発明を実施するための最良の形態

(ポリオキシアルキレン重合体 (A))

式 (1) で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体 (A) は、たとえば特開平 3-47825、特開平 3-72527、特開平 3-79627 等に提案されている。

ポリオキシアルキレン重合体 (A) は下記に述べるように、官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を原料とし、末端に任意に有機基を介して加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。

原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下開始剤にモノエポキシドなどを反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。

開始剤としては 1 つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などが使用できる。モノエポキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド等が挙げられる。テトラヒドロフラン等も使用できる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。

本発明において、原料ポリオキシアルキレン重合体として分子量 8000~50000 の高分子量のポリオキシアルキレン重合体を使用する。したがってアルカリ触媒などを用いて製造した比較的低分子量のポリオキシアルキレン重合体に塩化メチレンなどの多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン重合体や複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン重合体を使用できる。

また本発明においては、原料ポリオキシアルキレン重合体として分子量 8000~50000 であってかつ M_w/M_n が 1.7 以下のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。 M_w/M_n は 1.6 以下が好ましく、1.5 以下が特に好ましい。

すなわち、本発明においてポリオキシアルキレン重合体 (A) は、開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる、 M_w/M_n が 1.7 以下のポリオキシ

アルキレン重合体を原料として、さらに末端を変性して得られる重合体であることが特に好ましい。

複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン重合体は、アルカリ触媒を用いた場合や多量化する場合に比べ分子量分布が狭く（すなわち M_w / M_n の値が小さい）、このポリオキシアルキレン重合体を用いた組成物は硬化させるときに良好な硬化性が得られる。よって、このポリオキシアルキレン重合体を用いることが特に好ましい。

したがって、本発明においてポリオキシアルキレン重合体（A）は、複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られるポリオキシアルキレン重合体を原料として、さらに末端を変性して得られる重合体であることが特に好ましい。

ポリオキシアルキレン重合体（A）は、複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる、 M_w / M_n が 1.7 以下のポリオキシアルキレン重合体を原料として、さらに末端を変性して得られる重合体であることが最も好ましい。

複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましい。また、複合金属シアン化物錯体としてはエーテルおよび／またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭 46-27250 に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル（グライム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）等が好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグライムが特に好ましい。アルコールとしてはモープタノールが好ましく、たとえば特開平 4-145123 に記載されている。

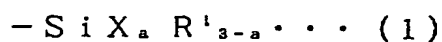
原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は 2 以上が好ましい。硬化物特性として柔軟性を強調したい場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は 2 または 3 が特に好ましい。接着性や硬化性を強調したい場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は 3～8 が特に好ましい。

原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキ

シテトラメチレンおよび2種以上のモノエポキシドの共重合物が挙げられる。

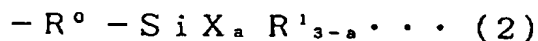
特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は2～6価のポリオキシプロピレンポリオールであり、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(I)や(IV)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

該ポリオキシアルキレン重合体(A)は、分子鎖の末端または側鎖に下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。



(式(1)中、R'は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、R'が複数個存在するときはそれらのR'は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。)

該ポリオキシアルキレン重合体(A)は通常、有機基を介して式(1)で表される加水分解性ケイ素基が重合体に導入される。すなわち、該ポリオキシアルキレン重合体(A)は式(2)で表される基を有することが好ましい。



(式(2)中、R⁰は2価の有機基、R'、X、aは上記に同じ。)

式(1)、(2)中R'は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。R'が複数個存在するときはそれらのR'は同じでも異なってもよい。

Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基などが挙げられる。

これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはプロベニルオキシ基が例示でき

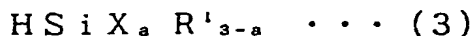
る。またXが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。

aは1、2または3である。

重合体1分子中の加水分解性ケイ素基の数は1～8が好ましく、2～6が特に好ましい。

原料ポリオキシアルキレン重合体へ加水分解性ケイ素基を導入する方法は特に限定されないが、たとえば以下の(I)～(IV)の方法で導入できる。

(I) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に、オレフィン基を導入した後、式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

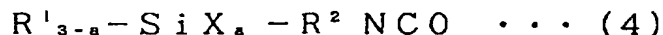


(式(3)中、 R^1 、X、aは前記に同じ。)

オレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物を、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法が挙げられる。アルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖にオレフィン基を導入する方法も使用できる。

また、ヒドロシリル化合物を反応させる際には、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、ヒドロシリル化合物を反応させる反応は、30℃～150℃、好ましくは60℃～120℃の温度で数時間行うことが好ましい。

(II) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(4)で表される化合物を反応させる方法。

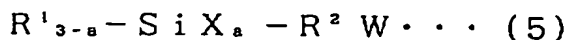


(式(4)中、 R^1 、X、aは前記に同じ。 R^2 は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

上記反応の際には、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。また上記反応は20℃～200℃、好ましくは50℃～150℃での温度で数時間行うことが好ま

しい。

(Ⅲ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(5)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



(式(5)中、 R^1 、 R^2 、 X 、 a は前記に同じ。 W は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。)

(Ⅳ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入した後、そのオレフィン基と、 W がメルカプト基である式(5)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

W がメルカプト基である式(5)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、などが挙げられる。

上記反応の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてもよい。重合開始剤としては、たとえばパーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。重合開始剤としては具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、 α -アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。また上記反応は20℃~200℃、好ましくは50℃~150℃で数時間~数十時間行うことが好ましい。

本発明の硬化性組成物は、「式(1)中の a が3である加水分解性ケイ素基」(以下、「加水分解性ケイ素基(E)」という)を有するポリオキシアルキレン重合体を含有することを要する。

「加水分解性ケイ素基(E)」としては、式(1)中の X が炭素数4以下のア

ルコキシ基である基、すなわち、炭素数4以下のアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基が特に好ましい。

トリアルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン重合体は非常に反応性が高く、特に初期の硬化速度が非常に速い。

通常、式(1)で表される加水分解性ケイ素基における加水分解反応においては、水との反応によりシラノール基を発生し($-SiX + H_2O \rightarrow -SiOH + HX$ で表されるシラノール基発生反応)、さらに生じたシラノール基どうしが縮合してシロキサン結合を生じる反応(縮合反応)に進むと考えられている。いったんシラノール基が発生した後は、縮合反応は順調に進むと考えられる。トリアルコキシシリル基は、アルキルジアルコキシシリル基またはジアルキルアルコキシシリル基と比較して、シラノール発生反応の初期における反応速度がきわめて速い。したがって、本発明の硬化性組成物は、短時間で十分な強度特性を発現し、特に接着性発現に至るまでの時間が短いという効果を有するものと考えられる。

またトリアルコキシシリル基のうち、炭素数が小さいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基の方が、炭素数の大きいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基よりもシラノール発生反応の初期における反応速度が速いため好ましく、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基がシラノール発生反応の初期における反応速度がきわめて速いため最も好ましい。したがって、「加水分解性ケイ素基(E)」としてはトリメトキシシリル基であることが最も好ましい。

また、ポリオキシアルキレン重合体(A)中の、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中における加水分解性ケイ素基(E)の割合は、用途、必要とする特性などに応じて変えうる。

ポリオキシアルキレン重合体(A)が、該加水分解性ケイ素基として加水分解性ケイ素基(E)のみを有する重合体である場合、すなわち、ポリオキシアルキレン重合体(A)における式(1)で表される加水分解性ケイ素基のほぼ100%(すなわち80~100%)が加水分解性ケイ素基(E)である場合には、硬化速度が大きいという効果があり、接着性発現に至る硬化性が特に優れた室温硬

化性組成物が得られる。この場合、式(1)で表される加水分解性ケイ素基(E)の90~100%、特に95~100%が、加水分解性ケイ素基(E)であることが好ましい。

また、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在している場合には、良好な伸び特性と速硬化性を両立しうる室温硬化性組成物が得られる。

この場合、ポリオキシアルキレン重合体(A)における、式(1)で表される全加水分解性ケイ素基中の加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~80%であることが好ましい。この割合を任意に変えることにより要求に応じた特性を自由に制御できる。すなわち加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~50%のときは、硬化性を向上させるとともにシーラントなどで必要とされる良好な伸び特性や柔軟性を提供できる。また加水分解性ケイ素基(E)の割合が50~80%のときは、弾性接着剤などに必要とされる伸び特性を十分に確保できかつ飛躍的に硬化性を改善できる。

また、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中において加水分解性ケイ素基(E)以外の加水分解性ケイ素基は式(1)中のaが2の加水分解性ケイ素基であることが特に好ましい。炭素数4以下のアルコキシ基を有するジアルコキシアルキルシリル基であることが特に好ましい。ジメトキシメチルシリル基が最も好ましい。

式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在した組成物を得る方法には、たとえば、下記の方法(V)、(VI)があり、(V)、(VI)の方法を併用してもよい。

(V) 式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基(E)を併有するポリオキシアルキレン重合体を使用する。

(VI) 式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体および加水分解性ケイ素基(E)を有するポリオキシアルキレン重合体の両方を使用する。

本発明における該ポリオキシアルキレン重合体の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できる。

すなわち柔軟性が重視されるシーラントなどの用途には、原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基価から換算した分子量（以下、水酸基価換算分子量）で8000～50000の重合体が適する。水酸基価換算分子量は、8000～25000であることが特に好ましく、12000～20000であることが最も好ましい。

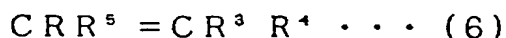
また強度が要求される接着剤などの用途には、水酸基価換算分子量8000～30000の重合体が適する。8000より低い場合は硬化物が脆いものとなり30000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。水酸基価換算分子量は8000～20000であることがより好ましく、12000～20000であることが特に好ましい。

（重合性不飽和基含有モノマー（C）を重合して得られる重合体（B））

本発明の上記ポリオキシアルキレン重合体（A）を必須成分とする、室温硬化性組成物は、硬化性に優れる。本発明においては、上記ポリオキシアルキレン重合体（A）に加えて重合性不飽和基含有モノマー（C）を重合して得られる重合体（B）を使用することにより、硬化反応の初期段階における接着性付与の効果、すなわち、接着強度を発現するまでの時間がきわめて短くなる効果が得られる。

本発明はすなわち、式（1）で表される分子量8000～50000の加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体（A）を含有する室温硬化性組成物であって、式（1）中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する分子量8000～50000のポリオキシアルキレン重合体、および、重合性不飽和基含有モノマー（C）を重合して得られる重合体（B）、を必須成分とする室温硬化性組成物である。

重合性不飽和基含有モノマー（C）の代表的なものとしては、たとえば下記式（6）で示される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。



式中、R、R⁵ は水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基である。有機基としては炭素数1～10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが好

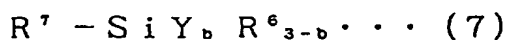
ましい。R、R⁵ はそれぞれ水素原子であることがより好ましい。R³、R⁴ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基である。有機基は炭素数1～10の1価の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、シアノ基含有基、アルケニル基、アシルオキシ基、アミド基、ピリジル基、グリシジルオキシ基またはグリシジロキシカルボニル基であることが好ましい。R³ は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが特に好ましい。

重合性不飽和基含有モノマー(C)の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレンなどのスチレン系モノマー；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルなどのアクリル酸、メタクリル酸またはそのエステル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアクリル系モノマー；アクリロニトリル、2,4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー；ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン系モノマー；ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有モノマー；およびこれら以外のオレフィン、不飽和エステル類、ハロゲン化オレフィン、ビニルエーテルなどが挙げられる。

重合性不飽和基含有モノマー(C)は1種のみを使用してもよく2種以上を併用してもよい。シアノ基含有モノマー、グリシジル基含有モノマーまたはスチレン系モノマーを用いた場合、特にアクリロニトリル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートまたはスチレンを用いた場合には、さらに優れた接着性や機械物性を発現しうるので好ましい。また、特に硬化後にゴム弾性を要する場合には、アクリル酸のエステルを用いるのが好ましい。

重合性不飽和基含有モノマー(C)として式(1)で示される加水分解性ケイ素基を有する重合性モノマーを使用できる。このような加水分解性ケイ素基を有

する重合性モノマーとしては特に下記式(7)で示される化合物が好ましい。



(式(7)中、 R^7 は重合性不飽和基を有する1価の有機基であり、 R^6 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、 Y は水酸基または加水分解性基であり、 b は1、2または3である。ただし、 R^6 が複数個存在するときはそれらの R^6 は同じでも異なってもよく、 Y が複数個存在するときはそれらの Y は同じでも異なってもよい。)

加水分解性ケイ素基を有する重合性モノマーとしては、加水分解性ケイ素基を有するビニルモノマー、加水分解性ケイ素基を有するアクリルモノマーなどが挙げられる。具体的には下記のもの挙げられ、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン等のビニルシラン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリロイルオキシシラン、メタクリロイルオキシシラン等。

これらの他にも、たとえばケイ素原子を2～30個有するポリシロキサン化合物であって炭素-炭素2重結合および加水分解性基と結合したケイ素原子を併有する化合物も加水分解性ケイ素基を有する重合性モノマーとして使用できる。

上記の加水分解性ケイ素基を有する重合性モノマーは1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

加水分解性ケイ素基を有する重合性モノマーを用いる場合、このモノマーは重合性不飽和基含有モノマー(C)100重量部中、0.01～20重量部用いるのが好ましい。

(重合体組成物)

重合体 (A) と重合体 (B) を併用する場合、重合体 (A) と重合体 (B) とからなる重合体組成物は、以下に示す (VII) ~ (XI) の方法で製造できる。

(VII) ポリオキシアルキレン重合体 (A) とあらかじめ重合性不飽和基含有モノマー (C) を重合して得られる重合体 (B) を混合する方法。

(VIII) ポリオキシアルキレン重合体 (A) 中において重合性不飽和基含有モノマー (C) の重合を行う方法。

(IX) 不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体 (D) 中において重合性不飽和基含有モノマー (C) の重合を行った後、重合体 (D) 中の残存する不飽和基を式 (1) で表される加水分解性ケイ素基に変換する方法。変換方法は不飽和基に式 (3) のヒドロシリル化合物を反応させる方法が好ましい。

(X) ポリオキシアルキレン重合体 (A) の前駆体中において重合性不飽和基含有モノマー (C) の重合を行った後、前駆体をポリオキシアルキレン重合体 (A) に変換する方法。

(XI) 溶剤または希釈剤の存在下で重合性不飽和基含有モノマー (C) の重合を行った後、ポリオキシアルキレン重合体 (A) と混合し、必要に応じて次いで溶剤または希釈剤を留去する方法。

溶剤は、重合性不飽和基含有モノマー (C) の種類に応じて適宜選択しうる。希釈剤としては不飽和基含有ポリオキシアルキレン重合体が好ましい。重合の際、溶剤または希釈剤中に不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体 (D) を存在させることもできる。

重合性不飽和基含有モノマー (C) 重合の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって重合させてもよい。重合開始剤としては、たとえばパーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。重合開始剤としては、具体的には 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、 α -アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。また上記重合反応は 20℃~200℃、好ましくは 50℃~150℃で数時間~数十時間行うことが好ましい。

本発明において重合体 (B) を用いる場合は、重量比で重合体 (A) / 重合体 (B) が $100/1 \sim 1/300$ となる範囲で適宜使用されることが好ましい。 $100/1 \sim 1/100$ 、さらに $100/1 \sim 1/10$ の範囲で使用されるのが、作業性などの点で特に好ましい。

重合体 (B) は、ポリオキシアルキレン重合体 (A) 中に、微粒子状に均一に分散していてもまた均一に溶解していてもよい。組成物の粘度や作業性を考慮した場合には微粒子状に均一に分散していることが好ましい。

(室温硬化性組成物)

本発明の室温硬化性組成物は下記の添加剤を含むことも可能である。以下、添加剤について説明する。

(充填剤)

充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量は重合体 (A) または重合体 (A) と重合体 (B) の合計 100 重量部に対して $0 \sim 1000$ 重量%、特に $50 \sim 250$ 重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

表面を脂肪酸または樹脂酸系有機物で表面処理した炭酸カルシウム、該炭酸カルシウムをさらに微粉末化した平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の膠質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウム、平均粒径 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム、フェームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤。石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤。

(可塑剤)

可塑剤としては、公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量は重合体（A）または重合体（A）と重合体（B）の合計100重量部に対して0～100重量部が好ましい。可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類。アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル。ペンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類。リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類。エポキシ化大豆油、4，5－エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤。塩素化パラフィン。2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル類などのポリエステル系可塑剤。ポリオキシプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル類、ポリ－ α －メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレンのオリゴマー類、ポリブタジエン、ブタジエン－アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエン等のオリゴマー類等の高分子可塑剤。

（硬化促進触媒）

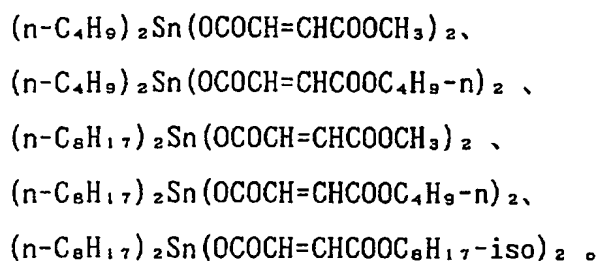
本発明における硬化性組成物を硬化させる際には加水分解性基含有ケイ素基の硬化反応を促進する硬化促進触媒を使用してもよい。具体的な例としては下記の化合物が挙げられる。それらの1種または2種以上が使用される。硬化促進触媒は重合体（A）または重合体（A）と重合体（B）の合計100重量部に対して0～10重量部使用することが好ましい。

アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、ビスマストリス－2－エチルヘキソエート等の金属塩、リン酸、p－トルエンスルホン酸、フタル酸等の酸性化合物、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン等の脂肪族モノアミン、エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン等の脂肪族ジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン類、ピペリジン、ピペラジン等の複素環式アミン類、メタフェニレンジアミン等の芳香族アミン類、エタノールアミン類、トリ

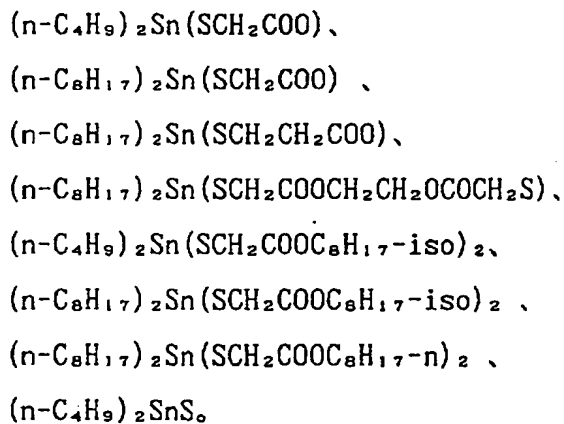
エチルアミン、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン等のアミン化合物。

2-エチルヘキサン酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫等の2価の錫化合物と上記アミン類の混合物。

ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレートおよび下記のカルボン酸型有機錫化合物およびこれらのカルボン酸型有機錫化合物と上記のアミン類との混合物。

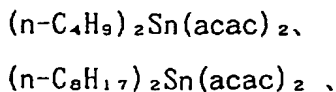


下記の含硫黄型有機錫化合物。



$(n-C_4H_9)_2SnO$ 、 $(n-C_8H_{17})_2SnO$ 等の有機錫オキシド、およびこれらの有機錫オキシドとエステル化合物との反応生成物。エステル化合物としてはエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル等が挙げられる。

下記等のキレート錫化合物およびこれらの錫化合物とアルコキシシランとの反応生成物（ただし、acacはアセチルアセトナト配位子を表す）。



$(n-C_4H_9)_2 (C_6H_{17}O) Sn(acac)_2$ 。

下記の錫化合物。

$(n-C_4H_9)_2 (CH_3COO) SnOSn(OCOCH_3) (C_4H_9-n)_2$ 、

$(n-C_4H_9)_2 (CH_3O) SnOSn(OCH_3) (C_4H_9-n)_2$ 。

(接着性付与剤)

さらに接着性を改良する目的で接着性付与剤が用いられる。これらの接着性付与剤としては(メタ)アクリロキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカプト基含有シラン類、エポキシ基含有シラン類、カルボキシル基含有シラン類等のシランカップリング剤が挙げられる。

(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類としては、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

アミノ基含有シラン類としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

メルカプト基含有シラン類としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

エポキシ基含有シラン類としては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

カルボキシル基含有シラン類としては、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

また2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物、アミノ基含有シラン類と(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応物、エポキシ基含有シラン類とメルカプト基含有シラン類の反応物、メルカプト基含有シラン類どうしの反応物等が挙げられる。これらの反応物は該シランカップリング剤を混合し室温～150℃の温度範囲で1～8時間攪拌することによって容易に得られる。

上記の化合物は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。シランカップリング剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0～30重量部が好ましい。

接着性付与剤として、エポキシ樹脂を添加してもよい。また必要に応じてさらにエポキシ樹脂硬化剤を併用してもよい。本発明の組成物に添加しうるエポキシ樹脂としては、一般のエポキシ樹脂が挙げられる。具体的には以下のものが例示できる。使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0～100重量部が好ましい。

ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA-グリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA/プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4-グリシジルオキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルーo-トルイジン、トリグリシジルイソ

シアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化物等の一般に使用されているエポキシ樹脂やエポキシ基を含有するビニル系重合体等。

また本発明の組成物に上記エポキシ樹脂の硬化剤（または硬化触媒）を併用してもよい。このような硬化剤としては一般に用いられるエポキシ樹脂用硬化剤が挙げられる。具体的には以下のものが例示できる。使用量はエポキシ樹脂に対して0.1～300重量部が好ましい。

トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等のアミン類またはそれらの塩類、またはケチミン化合物等のブロックドアミン類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ジシアンジアミド類、三フッ化ホウ素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ピロメリット酸無水物等のカルボン酸無水物、フェノキシ樹脂、カルボン酸類、アルコール類等、エポキシ基と反応しうる基を平均して分子内に少なくとも1個有するポリアルキレンオキシド系重合体（末端アミノ化ポリオキシプロピレングリコール、末端カルボキシル化ポリオキシプロピレングリコール等）、末端が水酸基、カルボキシル基、アミノ基等で修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体等の液状末端官能基含有重合体等。また、ケチミン化合物も使用できる。

（溶剤）

また本発明の組成物を硬化性組成物として用いる場合、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもできる。溶剤の使用量は重合体（A）または重合体（A）と重合体（B）の合計100重量部に対して0～500重量部が好ましい。

かかる溶剤としては脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類を使用できる。アルコール類が好ましい。アルコール類を用いた場合、本発明の組成物を長期に保存する場合、保存安定性が向上するので好ましい。アルコール類としては、炭素数1～10のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール等が特に好ましい。

(脱水剤)

また本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性をさらに改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加できる。脱水剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0～30重量部が好ましい。

具体的には、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル等のオルトギ酸アルキル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル等のオルト酢酸アルキル、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の加水分解性有機シリコン化合物、加水分解性有機チタン化合物等を使用する。ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランがコスト、効果の点から特に好ましい。

(チキソ性付与剤)

また垂れ性の改善のためチキソ性付与剤を使用してもよい。このようなチキソ性付与剤としては水添ひまし油、脂肪酸アミド等が用いられる。

(老化防止剤)

また、老化防止剤としては、一般に用いられている酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤が適宜用いられる。ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒ

ンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物を適宜使用できる。

(その他)

また塗料の密着性や表面タックを長期にわたり改善する目的で、空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加できる。空気酸化硬化性化合物の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0～50重量部、光硬化性化合物の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(B)の合計100重量部に対して0～50重量部が好ましい。

このような空気酸化硬化性化合物としては桐油、アマニ油等に代表される乾性油や、該化合物を変性して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油により変性されたアクリル系重合体、シリコーン樹脂、ポリブタジエン、炭素数5～8のジェンの重合体や共重合体などのジェン系重合体、さらには該重合体や共重合体の各種変性物(マレイン化変性、ボイル油変性等)などが挙げられる。光硬化性化合物としては、多官能アクリレート類が通常用いられる。

実施例

本発明を実施例および比較例を用いて説明する。製造例(例1～11)で製造した重合体P1～P11および製造例(例12～27)で製造した重合体組成物Q1～Q16を用いて、組成物を作製した実施例および比較例を以下に示す。なお、分子量は水酸基価換算分子量を示す。 M_w/M_n はゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した値である。

(例1)

グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させた。分子量17000の、 $M_w/M_n = 1.3$ のポリプロピレンオキシドにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリプロピレンオキシドの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させた。未反応の塩化

アリルを除去し、精製して、アリル基末端ポリプロピレンオキシドを得た（これを重合体U1とする。）。重合体U1に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、トリメトキシシリル基を有する重合体P1を得た。

（例2）

プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート−グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた分子量17000の、 $M_w/M_n = 1.3$ のポリプロピレンオキシドを用い、例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、トリメトキシシリル基を有する重合体P2を得た。

（例3）

ソルビトールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート−グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた分子量15000の、 $M_w/M_n = 1.3$ のポリプロピレンオキシドを用い、例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、トリメトキシシリル基を有する重合体P3を得た。

（例4）

グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート−グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた分子量17000の、 $M_w/M_n = 1.3$ のポリプロピレンオキシドを用い、例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランとトリメトキシシランとをモル比にして30対70の割合に混合した混合物を白金触媒の存在下反応させ、1分子中にメチルジメトキシシリル基とトリメトキシシリル基を併有する重合体P4を得た。

(例5)

グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた分子量17000の、 $M_w/M_n = 1.3$ のポリプロピレンオキシドを用い、例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対し、シリル化合物である3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリルを用いて反応させ、トリメトキシシリル基を有する重合体P5を得た。

(例6)

グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、分子量17000の、 $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを得た後、精製した。これにイソシアネートプロピルトリメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い両末端をトリメトキシシリル基に変換して、分子量18000の重合体P6を得た。

(例7)

グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた分子量17000の、 $M_w/M_n = 1.3$ のポリプロピレンオキシドを用い、例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、メチルジメトキシシリル基を有する重合体P7を得た。

(例8)

プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた分子量7000の、 $M_w/M_n = 1.2$ のポリプロピレンオキシドを用い、例1と同様の方法で末端

にアシル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、メチルジメトキシシリル基を有する重合体P 8を得た。

(例 9)

プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた分子量7000の、 $M_w / M_n = 1.2$ のポリプロピレンオキシドを用い、例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、トリメトキシシリル基を有する重合体P 9を得た。

(例 10)

水酸化カリウム触媒を用いて得られた平均分子量3000のポリオキシプロピレンジオールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去して末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次にクロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った後、続いて塩化アシルを反応させて末端にアシルオキシ基を有するポリプロピレンオキシド ($M_w / M_n = 1.9$) を得た。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にトリメトキシシリル基を有する分子量7000の重合体P 10を得た。

(例 11)

水酸化カリウム触媒を用いて得られた平均分子量6000の、($M_w / M_n = 1.9$) のポリオキシプロピレンジオールを用い、例1と同様の方法で末端にアシルオキシ基を有するポリオキシプロピレンを得た。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて、末端にトリメトキシシリル基を有する重合体P 11を得た。

(例 1 2 ~ 2 2)

70 g の重合体 P 1 のうち 50 g を 300 cm³ の 4 ツ口フラスコに入れた。110℃に保ちながら、重合体 P 1 の残りの 20 g とスチレン 15 g とアクリロニトリル 15 g とアゾビスイソブチロニトリル 0.6 g との混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら 2 時間かけて滴下した。その後同温度で 0.5 時間攪拌を続けた。反応終了後未反応モノマーを 110℃、0.1 mmHg で 2 時間加熱減圧脱気にて除去し、重合体 Q 1 を得た。

重合体 P 1 を変更した以外はまったく同様にして、重合体 P 2 から重合体 Q 2 (例 1 3)、重合体 P 3 から重合体 Q 3 (例 1 4)、重合体 P 4 から重合体 Q 4 (例 1 5)、重合体 P 5 から重合体 Q 5 (例 1 6)、重合体 P 6 から重合体 Q 6 (例 1 7)、重合体 P 7 から重合体 Q 7 (例 1 8)、重合体 P 8 から重合体 Q 8 (例 1 9)、重合体 P 9 から重合体 Q 9 (例 2 0)、重合体 P 10 から重合体 Q 10 (例 2 1)、重合体 P 11 から重合体 Q 11 (例 2 2) を得た。

(例 2 3)

トルエン 25 g に重合体 U 1 の 10 g を溶解し、300 cm³ の 4 ツ口フラスコに入れた。100℃に保ちながら、スチレン 15 g とアクリロニトリル 15 g とアゾビスイソブチロニトリル 0.6 g との混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら 2 時間かけて滴下した。その後同温度で 0.5 時間攪拌を続けた。反応終了後、重合体 P 1 の 60 g を添加し攪拌混合した後、攪拌下、トルエンおよび未反応モノマーを 110℃、0.1 mmHg で 2 時間加熱減圧脱気にて除去し、重合体 Q 12 を得た。

(例 2 4 ~ 2 5)

70 g の重合体 P 1 のうち 50 g を 300 cm³ の 4 ツ口フラスコに入れた。110℃に保ちながら、重合体 P 1 の残りの 20 g とグリシジルメタクリレート 21 g とアクリロニトリル 9 g とアゾビスイソブチロニトリル 0.6 g との混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら 2 時間かけて滴下した。その後同温度で 0.5 時間攪拌を続けた。反応終了後未反応モノマーを 110℃、0.1 mmHg で 2

時間加熱減圧脱気にて除去し、重合体Q 1 3を得た。

重合体P 1をP 7に変更した以外はまったく同様にして、重合体Q 1 4（例2 5）を得た。

（例2 6～2 7）

70 gの重合体P 1のうち50 gを300 cm³の4ツ口フラスコに入れた。110℃に保ちながら、重合体P 1の残りの20 gと3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン5 gとアクリロニトリル25 gとアゾビスイソブチロニトリル0.6 gとの混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら2時間かけて滴下した。その後同温度で0.5時間攪拌を続けた。反応終了後未反応モノマーを110℃、0.1 mmHgで2時間加熱減圧脱気にて除去し、重合体Q 1 5を得た。

重合体P 1をP 7に変更した以外はまったく同様にして、重合体Q 1 6（例2 7）を得た。

（例2 8～4 0）

重合体P 1～P 11およびQ 1のうち表に示す重合体の100重量部に対し、添加剤として炭酸カルシウム120重量部、フタル酸エステル系可塑剤を50重量部、チキソ性付与剤3重量部、硬化触媒として2-エチルヘキサン酸錫／ドデシルアミンの3／1混合物4重量部、添加剤としてフェノール系酸化防止剤1重量部を添加して、均一になるまで混合し組成物を得た。

該組成物を用いて、作業性の尺度である表面タックフリー時間（単位：時間）を測定した。表面タックフリー時間はJIS A5758に準じて20℃、湿度65%で測定した。なお、例32のみは重合体としてP 1とP 7とを重量比7／3で混合した混合物100重量部を使用した。

次に内部硬化性の尺度である硬化物粘度の160万cP到達時間（単位：時間）を測定した。すなわち、同じ組成物を深さ6 cmの容器に入れ、20℃、湿度65%で養生し、粘度が160万cPに到達する時間を測定した。粘度の測定にはトキメック社製VISCOMETER B8U型粘度計、ローターNo. 6を

用いた。

さらに、同じ組成物を用いて、J I S A 5 7 5 8 に準じて H 型試験体を作成し、5 0 % モジュラス (単位: kg/cm^2) を測定した。結果を表に示す。

例 2 8 ~ 3 4、4 0 は実施例を示し、例 3 5 ~ 3 9 は比較例を示す。

(表 1)

例	2 8	2 9	3 0	3 1	3 2	3 3
重合体	P 1	P 2	P 3	P 4	P1/P7= 7/3	P 5
表面タックフリー時間	1.1	1.3	0.5	1.6	1.4	1.0
1 6 0 万 c P 到達時間	0.9	1.5	0.5	2.0	1.8	1.1
5 0 % モジュラス	1.5	0.9	4.6	1.4	1.2	1.7

(表 2)

例	3 4	3 5	3 6	3 7	3 8	3 9	4 0
重合体	P 6	P 7	P 8	P 9	P10	P11	Q 1
表面タックフリー時間	1.2	2.9	4.3	1.8	2.0	1.8	1.2
1 6 0 万 c P 到達時間	1.2	3.8	1.9	2.6	2.9	2.5	0.8
5 0 % モジュラス	1.9	1.4	1.1	1.3	1.9	2.8	3.6

(例 4 1 ~ 5 8)

重合体 Q 1 ~ Q 1 6 のうち表に示す重合体 1 0 0 重量部にジブチル錫ジラウレ

ート2重量部を添加し、よく混合し組成物を得た。これらの組成物を用いた接着性試験結果を表に示す。なお、例45のみは重合体としてP1とP7とを重量比7/3で混合した混合物100重量部を使用した。

例41～47、53、54～55、57は実施例を示し、例48～52、56、58は比較例を示す。

「接着性試験」

長さ300mm、幅25mm、厚さ0.15mmのアルミニウム板2枚の被着面を溶剤で拭き、上記組成物を0.5mm厚となるようアルミニウム板の両面に塗布し、両被着体面を貼り合わせ、5kgのローラで5回圧着した。養生を20℃で1日間、7日間、さらに50℃で7日間行ったときのT型剥離強度を、JIS K6854に準じて200mm/分の引張速度で測定した。

(表3)

例	41	42	43	44	45	46
重合体	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1/Q7= 7/3	Q5
T型剥離強度 (kg/25mm)						
20℃×1 日後	2.4	2.1	2.8	2.0	1.9	1.9
20℃×7 日後	4.9	5.0	4.9	3.5	2.9	4.4
20℃×7 日後+50℃×7 日後	5.1	5.2	5.0	4.9	4.7	4.8

(表 4)

	4 7	4 8	4 9	5 0	5 1	5 2	5 3
重合体	Q 6	Q 7	Q 8	Q 9	Q 10	Q 11	P 1
T 型剥離強度 (kg/25mm)							
20℃×1 日後	2.0	0.2	-	1.4	1.1	0.9	1.4
20℃×7 日後	4.6	2.3	1.8	3.0	2.7	1.7	4.7
20℃×7 日後+50℃×7 日後	4.9	3.9	3.5	3.3	3.0	2.9	5.2

(表 5)

例	5 4	5 5	5 6	5 7	5 8
重合体	Q 12	Q 13	Q 14	Q 15	Q 15
T 型剥離強度 (kg/25mm)					
20℃×1 日後	2.0	3.5	0.5	3.9	0.9
20℃×7 日後	4.2	5.9	3.8	6.4	4.5
20℃×7 日後+50℃×7 日後	4.5	6.0	5.3	6.8	6.4

(例 5 9) (実施例)

重合体 P 1 の 1 0 0 重量部に対し、粒径 0.1 μ m の膠質炭酸カルシウム 1 0 0 重量部、粒径 2 μ m の重質炭酸カルシウム 2 0 重量部、ルチル型酸化チタン 2 0 重量部、フタル酸エステル系可塑剤 5 0 重量部、脂肪酸アミド系チクソ性付与剤 5 重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 1 重量部、ヒンダードフェノー

ル系酸化防止剤 1 重量部およびヒンダードアミン系光安定剤 1 重量部、を加えて混練しながら加熱脱水し、ビニルトリメトキシシラン 3 重量部、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン 1 重量部および3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 重量部を加え窒素雰囲気下で混練した後、アセチルアセトナト型錫触媒 2 重量部を加えてさらに混練して、均一な混合物を得た。

例 28 と同様に表面タックフリー時間を測定したところ 0.3 時間であった。また硬化物粘度の 160 万 cP 到達時間を測定したところ 0.5 時間であった。さらに、50%モジュラスを測定したところ 5 kg/cm^2 であった。

(例 60) (実施例)

重合体 P1 の 100 重量部に対し、粒径 $0.1 \mu\text{m}$ の膠質炭酸カルシウム 120 重量部、粒径 $2 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム 20 重量部、フタル酸エステル系可塑剤 50 重量部、ビスフェノール A-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂 5 重量部、水添ヒマシ油系チクソ性付与剤 3 重量部、アクリル酸エステル系光硬化性樹脂 3 重量部、脂肪酸エポキシ系可塑剤 3 重量部、乾性油 3 重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 1 重量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 1 重量部、ヒンダードアミン系光安定剤 1 重量部およびフェノキシトリメチルシラン 3 重量部を加え窒素雰囲気下で混練して、主剤組成物を得た。

一方、2-エチルヘキサノ酸錫 3 重量部、ドデシルアミン 0.5 重量部、フタル酸エステル系可塑剤 20 重量部およびカオリン 20 重量部を混合し、硬化剤組成物を得た。主剤組成物と硬化剤組成物を混合して均一な混合物を得た。

例 28 と同様に表面タックフリー時間を測定したところ 0.5 時間であった。また硬化物粘度の 160 万 cP 到達時間を測定したところ 1.0 時間であった。さらに、50%モジュラスを測定したところ 2.5 kg/cm^2 であった。

(例 61) (実施例)

重合体 Q1 の 100 重量部に対し、粒径 $0.1 \mu\text{m}$ の膠質炭酸カルシウム 100 重量部、粒径 $2 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム 20 重量部、ルチル型酸化チタン 2

0重量部、フタル酸エステル系可塑剤50重量部、脂肪酸アミド系チクソ性付与剤5重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤1重量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤1重量部およびヒンダードアミン系光安定剤1重量部、を加えて混練しながら加熱脱水し、ビニルトリメトキシシラン3重量部、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン1重量部および3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン0.5重量部を加え窒素雰囲気下で混練した後、アセチルアセトナト型錫触媒2重量部を加えてさらに混練して、均一な混合物を得た。

例28と同様に表面タックフリー時間を測定したところ0.3時間であった。また硬化物粘度の160万cP到達時間を測定したところ0.5時間であった。さらに、50%モジュラスを測定したところ6kg/cm²であった。

(例62) (実施例)

重合体Q1の100重量部に対し、粒径0.1μmの膠質炭酸カルシウム120重量部、粒径2μmの重質炭酸カルシウム20重量部、フタル酸エステル系可塑剤50重量部、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂5重量部、水添ヒマシ油系チクソ性付与剤3重量部、アクリル酸エステル系光硬化性樹脂3重量部、脂肪酸エポキシ系可塑剤3重量部、乾性油3重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤1重量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤1重量部、ヒンダードアミン系光安定剤1重量部およびフェノキシトリメチルシラン3重量部を加え窒素雰囲気下で混練して、主剤組成物を得た。

一方、2-エチルヘキサン酸錫3重量部、ドデシルアミン0.5重量部、フタル酸エステル系可塑剤20重量部およびカオリン20重量部を混合し、硬化剤組成物を得た。主剤組成物と硬化剤組成物を混合して均一な混合物を得た。

例28と同様に表面タックフリー時間を測定したところ0.5時間であった。また硬化物粘度の160万cP到達時間を測定したところ1時間であった。さらに、50%モジュラスを測定したところ3kg/cm²であった。

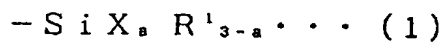
産業上の利用可能性

本発明の室温硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、被覆剤などに使用できる。硬化物自体の十分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適であり、弾性接着剤として特に優れる。また硬化性に優れ、特に速硬化性に優れることから、速硬化性接着剤、速硬化性シーラントとして有用である。

本発明の室温硬化性組成物は、柔軟性や作業性に優れかつ、硬化性に優れ短時間で十分な強度特性を発現しうる効果を有する。特に接着性発現に至る時間が短くかつ種々の基材に対する接着性に優れた硬化物を与える効果を有する。また、重合体（A）と重合体（B）とを併用してなる重合体組成物を含有する室温硬化性組成物は、初期接着強度が非常に優れる効果を有する。

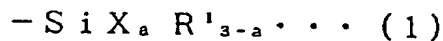
請求の範囲

1. 下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する分子量8000～50000のポリオキシアルキレン重合体(A)を含有する室温硬化性組成物であって、式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する分子量8000～50000のポリオキシアルキレン重合体、を必須成分とする室温硬化性組成物。



(式(1)中、R'は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、R'が複数個存在するときはそれらのR'は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。)

2. 下記式(1)で表される分子量8000～50000の加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)を含有する室温硬化性組成物であって、式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する分子量8000～50000のポリオキシアルキレン重合体、および、重合性不飽和基含有モノマー(C)を重合して得られる重合体(B)、を必須成分とする室温硬化性組成物。



(式(1)中、R'は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、R'が複数個存在するときはそれらのR'は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。)

3. ポリオキシアルキレン重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を併有するポリオキシアルキレン重合体を含有する、請求項1または2記載の

室温硬化性組成物。

4. ポリオキシアルキレン重合体 (A) として、式 (1) 中の a が 1 または 2 である加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体および式 (1) 中の a が 3 である加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体の両方を含有する、請求項 1 または 2 記載の室温硬化性組成物。
5. ポリオキシアルキレン重合体 (A) が、該加水分解性ケイ素基として式 (1) 中の a が 3 である加水分解性ケイ素基のみを有するポリオキシアルキレン重合体である、請求項 1 または 2 記載の室温硬化性組成物。
6. ポリオキシアルキレン重合体 (A) が、複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られるポリオキシアルキレン重合体を原料として、さらに末端を変性して得られる重合体である、請求項 1、2、3、4 または 5 記載の室温硬化性組成物。
7. ポリオキシアルキレン重合体 (A) が、開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られる、 M_w / M_n が 1.7 以下のポリオキシアルキレン重合体を原料として、さらに末端を変性して得られる重合体である、請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の室温硬化性組成物。
8. 重合体 (B) が、ポリオキシアルキレン重合体 (A) 中に微粒子状に均一に分散していることを特徴とする、請求項 2、3、4、5、6 または 7 記載の室温硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08G65/32, C08G77/46, C08L71/02 // (C08L71/02, C08L57:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08G65/00-65/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 3-47825, A (Asahi Glass Co., Ltd.), February 28, 1991 (28. 02. 91), Claims ; page 10, upper right column to lower left column & US, 5068304, A & EP, 372561, A1	1, 5 2-4, 6-8
X Y	JP, 7-216216, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), August 15, 1995 (15. 08. 95), Claims (Family: none)	1, 5 2-4, 6-8
X Y	JP, 7-90169, A (Asahi Glass Co., Ltd.), April 4, 1995 (04. 04. 95), Claims ; Par. No. [0050] (Family: none)	1, 5 2-4, 6-8
X Y	JP, 8-59961, A (Asahi Glass Co., Ltd.), March 5, 1996 (05. 03. 96), Claims (Family: none)	1, 7 2-7
Y	JP, 7-165891, A (Asahi Glass Co., Ltd.), June 27, 1995 (27. 06. 95), Claims (Family: none)	7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 14, 1998 (14. 07. 98)

Date of mailing of the international search report

July 21, 1998 (21. 07. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C 08 G 65/32, C 08 G 77/46, C 08 L 71/02// (C 08 L 71/02, C 08 L 57: 00)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C 08 G 65/00-65/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 3-47825, A (旭硝子株式会社) 28. 2月. 1991 (28. 02. 91) 特許請求の範囲, 第10頁右上欄- 左下欄 & US, 5068304, A & EP, 37256 1, A1	1, 5 2-4, 6-8
X Y	J P, 7-216216, A (信越化学工業株式会社) 15. 8月, 1995 (15. 08. 95) 特許請求の範囲 (ファミリー 無し)	1, 5 2-4, 6-8
X Y	J P, 7-90169, A (旭硝子株式会社) 4. 4月. 1 995 (04. 04. 95) 特許請求の範囲, 第50段落 (ファミ リー無し)	1, 5 2-4, 6-8

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 07. 98

国際調査報告の発送日

21.07.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺坂 真貴子

印

4 J

9457

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 8-59961, A (旭硝子株式会社) 5. 3月. 1 996 (05. 03. 96) 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	1, 7 2-7
Y	JP, 7-165891, A (旭硝子株式会社) 27. 6月. 1995 (27. 06. 95) 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	7